

TENT COOPERATION TRL Y

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

я	
ı	T

Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Date of mailing (day/month/year)

09 February 2000 (09.02.00)

International application No.

PCT/EP99/04836

International filing date (day/month/year)

09 July 1999 (09.07.99)

In its capacity as elected Office

Applicant's or agent's file reference

H 3329 PCT

Priority date (day/month/year)

18 July 1998 (18.07.98)

Applicant
BEHLER, Ansgar et al

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	22 December 1999 (22.12.99)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

R. E. Stoffel

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

2

Applicant's or agent's file reference H 3329 PCT	FOR FURTHER AC		ication of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No.	International filing date	e (day/month/year)	Priority date (day/month/year)	
PCT/EP99/04836	09 July 1999	(09.07.99)	18 July 1998 (18.07.98)	
International Patent Classification (IPC) C07C 67/26	or national classification and	I IPC		
Applicant	COGNIS DEUTSO	CHLAND GMBH	I ·	
Authority and is transmitted to	the applicant according to Ar	ticle 36.	s International Preliminary Examining	
been amended and are (see Rule 70.16 and Se	ompanied by ANNEXES, i.e.,	sheets of the descrip r sheets containing to ve Instructions unde	otion, claims and/or drawings which have rectifications made before this Authority	
3. This report contains indications I Basis of the r		ns:		
II Priority III Non-establish	nment of opinion with regard	to novelty, inventive	step and industrial applicability	
IV Lack of unity Reasoned sta	tement under Article 35(2) w	ith regard to novelty	, inventive step or industrial applicability;	
Citations and	explanations supporting such	Statement		
VI Certain docu				
VII	ets in the international applica			
VIII Certain obser	rvations on the international a	pplication		
Date of submission of the demand		Date of completion	of this report	
22 December 1999	(22.12.99)	06 N	Tovember 2000 (06.11.2000)	
Name and mailing address of the IPEA	N/EP	Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/04836

I. Basis of the	report		
1. This report under Article	has been drawn o	n the basis of (Replacement she in this report as "originally filed	ets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation " and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
	the international	application as originally filed	
\boxtimes	the description,	pages1-7	, as originally filed,
		pages	, filed with the demand,
1			, filed with the letter of ·
		pages	, filed with the letter of
\square	the claims,	Nos	, as originally filed,
		Nos	, as amended under Article 19,
		Nos.	, filed with the demand,
		Nos. 1-9	, filed with the letter of 24 August 2000 (24.08.2000) ,
		Nos.	, filed with the letter of
	the drawings,	sheets/fig	, as originally filed,
		sheets/fig	, filed with the demand,
		sheets/fig	, filed with the letter of,
		sheets/fig	, filed with the letter of
2. The amend	ments have resulte	ed in the cancellation of:	
	the description,	pages	_
	the claims,	Nos	_
	the drawings,	sheets/fig	
_			
3. This to go	report has been es	stablished as if (some of) the a	amendments had not been made, since they have been considered the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
4. Additional	observations, if no	ecessary:	
		•	





international application No. PCT/EP 99/04836

Reasoned statement under Article 3 citations and explanations supporting	5(2) with regard to novelty. ng such statement	inventive step or industrial appli	cability;
Statement			
Novelty (N)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO

- 2. Citations and explanations
 - 1. The claimed alkoxylation process differs from the processes disclosed in D1 and D2 by the use of the catalyst which, according to Claim 1, consists of a mixture of special sodium and potassium compounds in the given weight ratio.

 Therefore the subject matter of Claims 1 to 9 is novel (PCT Article 33(2)).
 - The use of the catalysts according to the invention reduces the reaction time as compared with the processes known from D1 and D2. This is clear from the examples and comparative examples carried out. An effect of this type could not be derived from the prior art.

Thus the subject matter of Claims 1 to 9 involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

3. The invention according to Claims 1 to 9 has industrial applicability (PCT Article 33(4)).

VERTRAG ÜBEN DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

NEC'D 0 9 NOV 2000

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

			(Artikel 36 und	Rege	1 70 PC	1)
Aktenzeiche H 3329 P		Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGE	HEN		ung über die Übersendung des internationalen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationa	-	denzeichen	Internationales Anmelded	atum <i>(Taq</i>	/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)
PCT/EP9			09/07/1999	, ·g	,	18/07/1998
	le Pat		l nationale Klassifikation und	IPK		
Anmelder						
COGNIS	DEU	ITSCHLAND GMBH				
1. Diese Behör	r inter de er	rnationale vorläufige Prü stellt und wird dem Anm	fungsbericht wurde von delder gemäß Artikel 36 ü	der mit d bermitte	er internatio	onale vorläufigen Prüfung beauftragte
2. Diese	r BEF	RICHT umfaßt insgesam	t 3 Blätter einschließlich	dieses [Deckblatts.	
u B	nd/od ehörd	ler Zeichnungen, die geä	indert wurden und dieser chtigungen (siehe Regel	m Berich	t zugrunde	tter mit Beschreibungen, Ansprüchen liegen, und/oder Blätter mit vor dieser t 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
3. Diese	r Beri ⊠ 	icht enthält Angaben zu f Grundlage des Berichts	•			
II					 	
111				it, eninae	erische lati	gkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
V V	⊠	Mangelnde Einheitlichk Begründete Feststellun gewerbliche Anwendba	-	sichtlich o klärunge	der Neuheit, en zur Stütz	der erfinderische Tätigkeit und der ung dieser Feststellung
VI		Bestimmte angeführte	Unterlagen			
VII		Bestimmte Mängel der	internationalen Anmeldu	ıng		
VIII		Bestimmte Bemerkung	en zur internationalen A	nmeldun	g	
Datum der	Einrei	chung des Antrags		Datum d	er Fertigstellu	ing dieses Berichts
22/12/19	99			06.11.20	000	
	auftra	nschrift der mit der internatio gten Behörde: opäisches Patentamt	onalen vorläufigen	Bevollma	ächtigter Bedi	ensteter
	D-80 Tel.	0298 München +49 89 2399 - 0 Tx: 52365 : +49 89 2399 - 4465	6 epmu d	Goetz,	G +49 89 2399 8	3105
				101.111.		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/04836

I. Gru	undlag	ge des	: Beri	ichts
--------	--------	--------	--------	-------

1.	Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.</i>):							
	Bes	chreibung, Seiter	n:					
	1-7		ursprüngliche	e Fassı	ung			
	Pate	entansprüche, Nr.	:					
	1-9		eingegangen	am		26/08/2000	mit Schreiben vom	24/08/2000
2	Aufo	grund der Änderung	gen sind folge	nde Ur	nterlagen fo	ortgefallen:		
	, .u.,	,, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	ge., eeege			- · · · · ·		
		Beschreibung,	Seiten:					
		Ansprüche,	Nr.:					
		Zeichnungen,	Blatt:					
3.			inden nach Au	ıffassu	ng der Beh	lörde über der	erungen erstellt word n Offenbarungsgehalt	den, da diese aus den t in der ursprünglich
4.	Etw	aige zusätzliche Bo	emerkungen:					
V.	Beg gew	ıründete Feststell verblichen Anwen	ung nach Art dbarkeit; Unt	ikel 35 erlage	(2) hinsicl n und Erk	ntlich der Neu lärungen zur	ıheit, der erfinderise Stützung dieser Fe	chen Tätigkeit und der ststellung
1.	Fes	tstellung						
	Neu	iheit (N)			Ansprüche Ansprüche			
	Erfii	nderische Tätigkeit	(ET)	Ja: Nein:	Ansprüch Ansprüch			
	Gev	verbliche Anwendt	oarkeit (GA)	Ja: Nein:	Ansprüch Ansprüch			

Formblatt PCT/IPEA/409 (Felder I-VIII, Blatt 1) (Januar 1994)

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- Das beanspruchte Alkoxylierungsverfahren unterscheidet sich von den aus D1 und 1. D2 bekannten Verfahren durch die Verwendung des Katalysators, der gemäß Anspruch 1 aus einer Mischung spezieller Natrium- und Kalium-Verbindungen in dem angegebenen Gewichtsverhältnis besteht. Damit ist der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 9 neu (Artikel 33.2 PCT).
- Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren führt gegenüber den aus 2. D1 und D2 bekannten Verfahren zu einer Verkürzung der Reaktionszeit. Dies ist anhand der durchgeführten Beispiele und Vergleichsbeispiele deutlich erkennbar. Ein derartiger Effekt war durch den Stand der Technik nicht herleitbar. Damit beruht der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 9 auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33.3 PCT).
- Die Erfindung gemäß der Ansprüche 1 bis 9 ist gewerblich anwendbar (Artikel 33.4 3. PCT).

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonsäureestern durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als basischen Katalysator eine Mischung von Natrium- und Kalium-Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Carbonate, Alkoholate und Carboxylate in einem Gewichtsverhältnis von Natriumverbindungen zu Kalium-Verbindungen von 20:1 bis 1:20 einsetzt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Natrium- und Kalium-Verbindungen in einem Mischungsverhältnis von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:1 bis 1:5 einsetzt.
- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumalkoholate, vorzugsweise Natriummethylat, in Mischung mit Kaliumhydroxid, Kaliumalkoholaten und/oder Kaliumcarboxylaten einsetzt.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumhydroxid in Mischung mit Kaliumhydroxid, Kaliumalkoholaten und/oder Kaliumcarboxylaten, vorzugsweise Kaliumhydroxid, Kaliummethylat, Kaliumbutylat und/oder Kaliumacetat, einsetzt.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatormischung in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.% bezogen auf alkoxylierten Carbonsäureester einsetzt.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäureester Ester von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und Monoalkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder mit Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 32 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylester von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen einsetzt.

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylenoxide Ethylenoxid einsetzt.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäureester und Alkylenoxide in einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:40 einsetzt.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter autogenem Druck bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 180°C, vorzugsweise bei 160 bis 180°C durchführt.

This PAGE BLANK (USPTO)

. ما شد

, PATENT COOPERATION TREATY

) DOT
From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY	A 9 10 PCT
FITZPATRICK CELLA HARPER & SCINTO Attn. MANDRA, Raymond R 30 Rockefeller Plaza NEW YORK, N.Y. 10112-3801	NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT OR THE DECLARATION
UNITED STATES OF AMERICA	(PCT Rule 44.1)
	Date of mailing (day/month/year) 14/09/2000
Applicant's or agent's file reference	
2047.131 PCT	FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US 00/05775	International filing date (day/month/year) 03/03/2000
Applicant	
THE NUTRASWEET COMPANY	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
1. X The applicant is hereby notified that the International Search	n Report has been established and is transmitted herewith.
Filing of amendments and statement under Article 19: The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claim	ns of the International Application (see Rule 46):
When? The time limit for filing such amendments is norma International Search Report; however, for more de	etails, see the notes on the accompanying sheet.
Where? Directly to the International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Fascimile No.: (41-22) 740.14.35	FILE NO. 2047.131 PCF ATTORNEY JMO DUE DATE 11/14/00
For more detailed instructions, see the notes on the acco	OUL DATE TO THE TANK
2. The applicant is hereby notified that no International Search Article 17(2)(a) to that effect is transmitted herewith.	n Report will be established and that the declaration under
3. With regard to the protest against payment of (an) addition	
the protest together with the decision thereon has bee applicant's request to forward the texts of both the pro	n transmitted to the International Bureau together with the test and the decision thereon to the designated Offices.
no decision has been made yet on the protest; the app	olicant will be notified as soon as a decision is made.
4. Further action(s): The applicant is reminded of the following:	•
Shortly after 18 months from the priority date, the international at lf the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice priority claim, must reach the International Bureau as provided completion of the technical preparations for international publications.	e of withdrawal of the international application, or of the in Rules 90 <i>bis.</i> 1 and 90 <i>bis.</i> 3, respectively, before the
Within 19 months from the priority date, a demand for internation wishes to postpone the entry into the national phase until 30 mo	al preliminary examination must be filed if the applicant onths from the priority date (in some Offices even later).
Within 20 months from the priority date, the applicant must perfo before all designated Offices which have not been elected in th priority date or could not be elected because they are not bound	ie demand or in a later election within 19 months from the
Name and mailing address of the International Searching Authority	Authorized officer Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Véronique Blillou

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

OCT 0 5 2000

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructional Center 1600/2900 under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions, respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

	,				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
				•		
	THIS PAGE BLAN	K (USPTO)	٠			
•	IIIIO FAGE BEVIE					٠
		,				
						•
				-		

•

NOTES TO FORM PCT/ISA/220 (continued)

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

- [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]: "Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
- [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]: "Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
- [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
 "Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
 "Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
- 4. [Where various kinds of amendments are made]: "Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments and any accompanying statement, under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the time of filing the amendments (and any statement) with the International Bureau, also file with the International Preliminary Examining Authority a copy of such amendments (and of any statement) and, where required, a translation of such amendments for the procedure before that Authority (see Rules 55.3(a) and 62.2, first sentence). For further information, see the Notes to the demand form (PCT/IPEA/401).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 2047.131 PCT	FOR FURTHER see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.			
International application No.	International filing date (day/month/year)	(Earliest) Priority Date (day/month/year)		
PCT/US 00/05775	03/03/2000	03/03/1999		
Applicant THE NUTRASWEET COMPANY				
according to Article 18. A copy is being tr		uthority and is transmitted to the applicant		
	of a total of <u>b</u> sheets. a copy of each prior art document cited in th	is report.		
	international search was carried out on the b ess otherwise indicated under this item.	asis of the international application in the		
the international search w Authority (Rule 23.1(b)).	as carried out on the basis of a translation o	f the international application furnished to this		
b. With regard to any nucleotide an was carried out on the basis of th contained in the internation		international application, the international search		
furnished subsequently to	this Authority in written form.			
	this Authority in computer readble form.			
	osequently furnished written sequence listing is filed has been furnished.	does not go beyond the disclosure in the		
the statement that the infe furnished	ormation recorded in computer readable form	n is identical to the written sequence listing has been		
	nd unsearchable (See Box I).			
3. X Unity of invention is lac	king (see Box II).			
4. With regard to the title ,				
the text is approved as su	bmitted by the applicant.			
	shed by this Authority to read as follows:			
CRYSTALLIZATION PRODUC	CTS OF NEOTAME AND METHODS	FOR PRODUCING SAME		
5. With regard to the abstract,				
the text is approved as su	• • •	ority as it appears in Box III. The applicant may,		
	e date of mailing of this international search r	eport, submit comments to this Authority.		
6. The figure of the drawings to be published by the applications.	•	None of the figures.		
as suggested by the appl because the applicant fail		X None of the figures.		
	characterizes the invention.			
j.		•		

International application No. PCT/US 00/05775

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This Inte	rnational Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
	TECH CENTER 1600/2800
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	rnational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	See additional sheet
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. X	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249, 253, 255-263
Remark	on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

- 1. Claims: 1-22,136-146,148-174,194,219-222,249, 253, 255-263

 solvent system = methanol, methanol and water, water as an antisolvant
- 3. Claims: 1-22,29-34,95-101,179,180,202,205-206 solvent system = ethyl acetate and hexane, ethyl acetate
- 4. Claims: 1-22,35-40,79-87,182-184,203,207-209,227,232, 235-241

solvent system = acetone and water, acetone

- 5. Claims: 1-22,41-47,102-112,185-190,210-213,230,242 solvent system = acetonitrile and water, acetonitrile
- 6. Claims: 1-22,48-52,88-94,191-193,113-118,217,218

 solvent system = toluene and water, toluene, water as an antisolvant
- 7. Claims: 1-22,53-68,195-201,226,264-266 solvent system = water
- 8. Claims: 1-22,69-78,204,214-216,246,247 solvent system = dichloromethane
- 9. Claims: 1-22,119-134,223-225,228-229,231,243-245,250,251 solvent system = ethyl alcolhol, water as antisolvent
- 10. Claims: 1-22,248
 solvent system = none

INT: NATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 00/05775

a. classification of subject matter IPC 7 C07K5/06 A23L1/236 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07K A23L IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Χ GOODMAN, MURRAY ET AL: "X-ray structures 1-22, of new dipeptide taste ligands" 136-146, J. PEPT. SCI. (1998), 4(4), 229-238, 148-174, XP000915709 194, 219-222, 249,253, 255-263 page 231, Material and Discussion, IA and esp. IB, Table 1, first and esp. second column -/--Χ Further documents are listed in the continuation of box C. Х Patent family members are listed in annex. ° Special categories of cited documents : "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled "P" document published prior to the international filing date but in the art. later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 14. 89.00 27 June 2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Kronester-Frei, A Fax: (+31-70) 340-3016

3

INTI JATIONAL SEARCH REPORT

farnational Application No PCT/US 00/05775

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	To a second
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WINK, DONALD J. ET AL: "Neotame, an alkylated dipeptide and high intensity sweetener" ACTA CRYSTALLOGR., SECT. C: CRYST. STRUCT. COMMUN. (1999), C55(8), 1365-1368, XP000915725 cited in the application page 1367, right column	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
′	US 5 728 862 A (PRAKASH INDRA) 17 March 1998 (1998-03-17) cited in the application examples	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
Y	MATTERN, RALPH-HEIKO ET AL: "Conformational analysis of potent sweet taste ligands by nuclear magnetic resonance, computer simulations and x-ray diffraction studies" J. PEPT. RES. (1997), 50(4), 286-299, XP000910240 whole document, esp. neotame	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
(WO 94 11391 A (NOFRE CLAUDE ;TINTI JEAN MARIE (FR)) 26 May 1994 (1994-05-26)	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
Y	EP 0 514 940 A (AJINOMOTO KK) 25 November 1992 (1992-11-25)	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
	examples 3 and 4	
A	EP 0 600 521 A (AJINOMOTO KK) 8 June 1994 (1994-06-08)	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
	examples	
	-/	

3

INTI IATIONAL SEARCH REPORT

ernational Application No PCT/US 00/05775

	citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E		
4	WO 00 15656 A (BOESTEN WILHELMUS H J;SNIJDER CARINA SASCHA (NL); HOLLAND SWEETEN) 23 March 2000 (2000-03-23)	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
	examples, claims	
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, no. 16, 18 October 1999 (1999-10-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 219055, PADDEN, BRIAN E. ET AL: "Comparison of Solid-State 13C NMR Spectroscopy and Powder X-ray Diffraction for Analyzing Mixtures of Polymorphs of Neotame" XP002140649 abstract & ANAL. CHEM. (1999), 71(16), 3325-3331,	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
P,X	WO 99 20648 A (AJINOMOTO KK; AMINO YUSUKE (JP); TAKEMOTO TADASHI (JP)) 29 April 1999 (1999-04-29) Abstract, examples	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
- 1	Abstract, exampres	
P,Y	PADDEN, BRIAN E. ET AL: "Comparison of Solid-State 13C NMR Spectroscopy and Powder X-ray Diffraction for Analyzing Mixtures of Polymorphs of Neotame" ANAL. CHEM. (1999), 71(16), 3325-3331, XP002140644 whole document, Figs.	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
P,X	DONG, ZEDONG ET AL: "Crystal structure and physical characterization of neotame methanol solvate" J. CHEM. CRYSTALLOGR. (1999), 29(8), 967-975, XP000915724 whole document, esp. Table 4	1-22, 136-146, 148-174, 194, 219-222, 249,253, 255-263
	whole document, esp. lable 4	
	•	

3

INTE IATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

imational Application No PCT/US 00/05775

	tent document in search report	•	date		Patent family member(s)	date
US	5728862 ⁷	Α	17-03-1998	AU	6137598 A	18-08-1998
				BR	9807020 A	14-03-2000
				CN	1251107 T	19-04-2000
				EP	0973796 A	26-01-2000
				МО	993676 A	28-09-1999
				PL	334882 A	27-03-2000
				WO	9832767 A	30-07-1998
W0	9411391 🗸	Α	26-05-1994	FR	2697844 A	13-05-1994
				ΑT	138935 T	15-06-1990
				AU	664663 B	23-11-199
				AU	5468194 A	08-06-1994
				BG	61609 B	30-01-1998
				BG	99299 A	29-09-199
				CA	2139233 A	26-05-1994
				CN	1090571 A,B	10-08-1994
			,	CZ	9403319 A	18-10-1995
				DE	69303032 D	11-07-1990
				DE	69303032 T	02-10-1990
				DK	669935 T	01-07-1990
				EP	0669935 A 2091114 T	06-09-1995 16-10-1996
				ES FI	2091114 T 945451 A	22-12-199
	•			GR	3020164 T	30-09-199
				HU	72192 A	28-03-1996
				IL	107551 A	16-08-1998
				JP	2818032 B	30-10-1998
				JΡ	8503206 T	09-04-199
*				LT	1457 A,B	15-06-199
				МD	960256 A	31-03-199
				NO	945090 A	30-12-199
				NZ	257870 A	26-03-199
				PL	306841 A	18-04-199
				RO	112621 A	28-11-1997
				RU	2107071 C	20-03-1998
				SK	158694 A	10-05-199
				US	5480668 A	02-01-199
				ZA	9308430 A	13-06-199
EP	0514940	Α	25-11-1992	JР	5125095 A	21-05-1993
•	-	-			69201516 D	06-04-1995
				DE	69201516 T	05-10-199
				US	5391810 A	21-02-199
				CA	2069259 A	24-11-199
EP	0600521	A	08-06-1994	JP	6172382 A	21-06-1994
			·	ČA	2110768 A	08-06-1994
				DE	69308193 D	27-03-1997
				DE	69308193 T	25-09-1997
				US	5362903 A	08-11-199
WO	0015656	Α	23-03-2000		1010063 C	13-03-2000
		- •		AU	5536599 A	03-04-2000
	9920648	Α	29-04-1999		11130794 A	18-05-1999

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C07C 67/26, 69/24, 69/52, C08G 65/26

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/03969

A1 (43) Internationales

DE

Veröffentlichungsdatum:

27. Januar 2000 (27.01.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/04836

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. Juli 1999 (09.07.99)

PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 32 427.8

18. Juli 1998 (18.07.98)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,

CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). FOLGE, Almud [DE/DE]; Locher Weg 37, D-40764 Langenfeld (DE).

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALCOXYLATED CARBOXYLIC ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ALKOXYLIERTER CARBONSÄUREESTER

(57) Abstract

The invention relates to a method for preparing alcoxylated carboxylic acid esters by reacting carboxylic acid esters with alkylene oxydes having 2 to 4 carbon atoms, in the presence of a basic catalyst, characterised in that the basic catalyst is a mixture of sodium and potassium compounds selected in the group consisting of hydroxides, oxides, carbonates, alcoholates and carboxylates with a weight ratio of sodium compounds to potassium compounds between 20:1 and 1:20.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alkoxylierter Carbonsäureester durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als basischen Katalysator eine Mischung von Natrium- und Kalium-Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Carbonate, Alkoholate und Carboxylate in einem Gewichtsverhältnis von Natriumverbindungen zu Kalium-Verbindungen von 20: 1 bis 1: 20 einsetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Verfahren zur Herstellung alkoxylierter Carbonsäureester"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alkoxylierter Carbonsäureester in Gegenwart einer basischen, homogenen Katalysatormischung enthaltend Natrium- und Kalium- Verbindungen in einem ausgewählten Mischungsverhältnis.

Alkoxylierte Carbonsäureester, vorzugsweise ethoxylierte Carbonsäuremethylester, die auch als Methylesterethoxylate bezeichnet werden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die wegen ihrer ausgezeichneten Waschleistung in letzter Zeit erheblich an Interesse gewonnen haben.

Zu ihrer Herstellung setzt man gewöhnlich Carbonsäureester mit Alkylenoxiden in Gegenwart basischer Katalysatoren um, wobei die Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung eingelagert (Insertion) werden. Die Insertion von Alkylenoxiden in die Carbonylesterbindung ist wesentlich schwieriger als die Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen und gelingt daher nur unter Einsatz besonderer Katalysatoren.

Aus den beiden Patentschriften EP-B1- 0 339 425 und EP-B1- 0 523 089 ist die Verwendung von calcinierten bzw. mit Fettsäuren modifizierten Hydrotalciten für die Ethoxylierung von Fettsäureestern bekannt. In der Offenlegungsschrift DE-A1 44 46 064 wird vorgeschlagen, die Ethoxylierung von Methylestern in Gegenwart von Mischmetalloxiden durchzuführen, deren Oberfläche mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden modifiziert worden ist. Diese Verfahren weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf: Der Einsatz heterogener, d.h. im Reaktionsgemisch nicht löslicher Katalysatoren ist technisch aufwendiger, da der Feststoff nicht wie eine Flüssigkeit über eine automatische Dosiervorrichtung eingebracht werden kann, sondern üblicherweise von Hand in der Reaktor geschaufelt werden muß. Auch die

Abtrennung bereitet Probleme, da der Katalysator in der Regel so feinteilig ist, daß die Filtration nur über spezielle Filterkerzen gelingt. Ein Verbleiben des Katalysators im Reaktionsendprodukt ist indes auch nicht möglich, da es sonst zu Austrübungen und zu Sedimentation kommen kann.

Aus der Patentanmeldung EP-A2- 0335295 ist ein Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonsäureestern unter homogener Katalyse bekannt, das die oben geschilderten Nachteile der heterogenen Katalyse nicht aufweist. Als Katalysatoren werden Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide und Alkoholate beschrieben, die jedoch stets einzeln und nicht in Mischung eingesetzt werden. Derartige Katalysatoren alleine beschleunigen die Reaktion jedoch nicht im gewünschten Maße, so daß lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen.

In den beiden Schriften **DE- C- 196 11 508** sowie **EP- A1- 0783012** wird vorgeschlagen, zu den Alkali- und Erdalkaliverbindungen als Co-Katalysator Alkylenglykole bzw. Siliciumverbindungen zuzugeben. Bei letzterem treten jedoch aufgrund der Unlöslichkeit des Co-Katalysators im Reaktionsgemisch die gleichen Nachteile auf wie bei der heterogenen Katalyse. Bei der Variante mit den Alkylenglykolen liegt zwar weiterhin eine homogene Katalyse vor, aber da die Alkylenglykole auch mit den eingesetzten Alkylenoxiden während des Verfahrens reagieren, entstehen Polyethylenglykole, die aufgrund ihrer Neigung zu Sedimentationen unerwünscht sind.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonsäureestern zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist und das es gewährleistet, daß sich einerseits die verwendeten Katalysatoren im Reaktionsprodukt lösen und andererseits eine hohe Reaktivität aufweisen, so daß kürzere Reaktionszeiten, insbesondere bei gleicher Produktqualität möglich sind.

Die Aufgabe konnte gelöst werden durch Einsatz einer basischen Katalysatormischung aus Natrium- und Kaliumverbindungen in einem ausgewählten Mischungsverhältnis.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonsäureestern durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als basischen

Katalysator eine Mischung von Natrium- und Kalium-Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Carbonate, Alkoholate und Carboxylate in einem Gewichtsverhältnis von Natriumverbindungen zu Kalium-Verbindungen von 20 : 1 bis 1 : 20 einsetzt.

Während die Natrium- oder Kaliumverbindungen alleine als Katalysatoren nur eine geringe Aktivität aufweisen, so daß für die Alkoxylierung der Carbonsäureester technisch gesehen lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen, wurde überraschenderweise gefunden, daß Mischungen von den beschriebenen Natrium- und Kaliumverbindungen in bestimmten Mischungsverhältnissen eine signifikant höhere Aktiviät aufweisen, so daß die gleiche Reaktion deutlich schneller verläuft.

Carbonsäureester

4

Die als Einsatzstoffe für die Alkoxylierung in Betracht kommenden Carbonsäureester sind Ester von Carbonsäuren mit Monoalkoholen oder Ester von Carbonsäuren mit Polyolen. Bevorzugte Carbonsäuren sind Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere geradkettige gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für solche bevorzugten Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure.

Geeignete Monoalkohole sind primäre Alkohole mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, die gesättigt und/oder ungesättigt sein können. Beispiele für geeignete Monoalkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol sowie die Hydrierungsprodukte der oben genannten Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugt werden die Methylester der Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Geeignete Polyole enthalten 2 bis 6 Hydroxylgruppen im Molekül und 2 bis 32 Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete Polyole sind Ethylenglykol, 1,2 Propylenglykol,

1,2-Butylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie Sorbit. Sofern Carbonsäureester von Polyolen zum Einsatz kommen, können diese als Vollester oder als Partialester bzw. als Partialester enthaltende technische Estergemische, insbesondere in Form von Glyceriden vorliegen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt Methylester von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylester von Carbonsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, als Ausgangsverbindung einzusetzen.

Alkylenoxide

Zum Einsatz kommen als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Ethylenoxid alleine.

Katalysatoren

Als basische Katalysatoren wird eine Mischung von Natrium- Verbindungen und Kalium-Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Carbonate, Alkoholate und Carboxylate eingesetzt. Als Alkoholate sind die entsprechenden Natrium- und Kalium-Verbindungen geeignet, die sich von Monoalkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise bis 4 Kohlenstoffatomen, ableiten, beispielsweise von Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol oder t-Butanol. Als Carboxylate sind die entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen geeignet, die sich von monofunktionellen Carbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, ableiten, beispielsweise von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder von den bereits im Zusammenhang mit den Carbonsäureestern beschriebenen Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Bei den Katalysatormischungen können die Natrium- und Kalium-Verbindungen aus der gleichen Gruppe kommen, d.h. beides sind beispielsweise Hydroxide oder Alkoholate, oder aus verschiedenen Gruppen, d.h. eine Verbindung ist ein Alkoholat und die andere ein Carboxylat oder Hydroxid. Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend enthält die Katalysatormischung ein Natriumalkoholat, insbesondere Natriummethylat. Bevorzugt werden dementsprechend Katalysatormischungen, die bestehen aus

Kaliumhydroxid, Natriummethylat, und insbesondere Natriumalkoholaten, Kaliumhydroxid, insbesondere Kaliumcarboxylaten, und/oder Kaliumalkoholaten Kaliummethylat, Kaliumbutylat (von t-Butanol) und/oder Kaliumacetat. Einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend besteht die Katalysatormischung aus Natriumhydroxid und Kaliumalkoholaten Kaliumhydroxid, Kaliummethylat, Kaliumhydroxid, insbesondere Kaliumcarboxylaten, und/oder Kaliumbutylat (von t-Butanol) und/oder Kaliumacetat.

Bei der erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatormischung beträgt das Mischungsverhältnis von Natrium-Verbindungen zu Kalium-Verbindungen 20: 1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10 und insbesondere 1:1 bis 1:5. Im Sinne der Erfindung ist das Mischungsverhältnis als Gewichtsverhältnis der Natrium- Verbindung zur Kalium-Verbindung definiert.

Die Katalysatormischung enthält ansonsten keine weiteren katalytisch aktiven Bestandteile.

Die Katalysatormischung wird vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.% - bezogen auf alkoxylierten Carbonsäureester als Reaktionsprodukt - eingesetzt. Höhere Gewichtsmengen sind zwar möglich, aber wirtschaftlich unrentabel. Niedrigere Gewichtsmengen sind zwar ebenfalls möglich, aber verlängern die Reaktionszeit.

Alkoxylierung

Die Alkoxylierung kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Hierzu legt man üblicherweise den Carbonsäureester in einem Druckreaktor mit Rührer vor und setzt den homogenen Katalysator beispielsweise als Feststoff oder als Lösung, vorzugsweise in Wasser und/oder in Methanol, zu. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Autoklav vor der Reaktion gründlich mit Stickstoff zu spülen, um alle Spuren von Luftsauerstoff zu entfernen und etwa als Lösungsmittel eingesetztes Methanol durch Evakuieren zu entfernen. Danach wird der Druckbehälter aufgeheizt, wobei die Alkoxylierung vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 180 °C und insbesondere von 160 bis 180°C durchgeführt wird. Das Alkylenoxid wird über einen Heber in den Reaktor eingepreßt, wobei der autogene Druck bis auf etwa 5 bar ansteigen kann. Vorzugsweise werden pro Mol Carbonsäureester

durchschnittlich 1 bis 40 und insbesondere 5 bis 15 Mol Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid eingesetzt. Mit anderen Worten liegt das Molverhältnis von Carbonsäureester zu Alkylenoxide im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 40, vorzugsweise von 1 : 5 bis 1 : 15. Die Anlagerung des Alkylenoxids erfolgt dabei statistisch, d.h. bei der Insertion handelt es sich um keine hochselektive Reaktion bei der 1 Mol Fettsäurealkylester mit exakt n Mol Alkylenoxid reagiert. Vielmehr wird ein komplexes Gemisch unterschiedlich hoch alkoxylierter Ester erhalten. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, daß der Druck im Reaktor auf etwa 0,5 bar abfällt. Aus Sicherheitsgründen empfiehlt es sich, die Mischung noch weitere 30 Minuten zu rühren, ehe der Reaktor abgekühlt und entspannt wird. Der alkalische Katalysator kann, falls gewünscht, durch Zugabe von Säuren, beispielsweise Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure oder dergleichen neutralisiert werden.

h

Gewerbliche Anwendbarkeit

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in relativ kurzer Reaktionszeit von unter 4 Stunden die alkoxylierten Carbonsäureester hergestellt werden. Im Vergleich zu dem Einsatz von beispielsweise Natriummethylat alleine als basischer Katalysator bedeutet dies eine Halbierung der Reaktionszeit, insbesondere bei vergleichbarer Produktqualität.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten alkoxylierten Carbonsäureester als Tensid zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, insbesondere von Handgeschirrspülmitteln, Allzweckreinigern, Bodenreinigern, Glasreinigern, automatischen Geschirrspülmitteln und flüssigen Waschmitteln.

Die alkoxylierten Carbonsäureester stellen nichtionische Tenside mit hoher Waschkraft dar und können daher in Kombination mit anderen anionischen, nichtionischen und/oder kationischen Tensiden in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%- bezogen auf Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. In den entsprechenden Mitteln können weiterhin übliche Bestandteile in üblichen Mengen enthalten sein.

Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift.

In einem 1-l-Rührautoklaven wurden 290 g (1,34 Mol) Laurinsäuremethylester vorgelegt und mit der vorgesehenen Menge Katalysatormischung versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und dreimal abwechselnd mit Stickstoff gespült und 30 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C evakuiert, um die Anwesenheit von Luftsauerstoff auszuschließen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Stickstoffabdeckung auf 165 bis 175°C erhitzt und portionsweise 710 g (16,13 Mol) Ethylenoxid eindosiert, wobei der autogene Druck zunächst bis auf 3,5 bar anstieg. Die Reaktion wurde fortgeführt, bis der Druck auf 0,5 bar abgesunken war. Nach weiteren 30 Minuten Nachrührzeit wurde der Druckreaktor abgekühlt und entspannt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Mengenangaben (Gew.%) bei den Katalysatoren beziehen sich auf das Endprodukt (ethoxylierter Laurinsäureester).

Tabelle 1 Katalysatorzusammensetzung Ethoxylierung von Laurinsäuremethylester

Bsp.	Natrium- verbindung	Gew%	Kalium- verbindung	Gew%	Reaktionszeit (h)
1	Natriummethylat ¹	0,5	Kaliumacetat	0,5	3,5
2	Natriummethylat ¹	0,5	Kaliumacetat	3,0	2,0
3	Natriummethylat ¹	0,5	Kaliummethylat ¹	0,5	2,25
4	Natriummethylat ¹	0,5	Kalium-t-butylat	0,5	2,25
5	Natriumhydroxid ²	0,5	Kaliumhydroxid ²	0,5	3,5
V1	Natriummethylat ¹	2,0	Ohne	-	8,5
V2	Natriummethylat ¹	0,5	Natriumacetat	0,5	Über 8,5; abgebrochen ³
V3	Kaliumhydroxid ²	0,5	Kaliumacetat	3,0	Über 8,5; Abgebrochen ³

¹ als 30 gew.%ige Lösung in Methanol

(î

² als 50 Gew.%ige Lösung in Wasser

³ die Reaktion wurde abgebrochen, wenn keine vollständige Ethylenoxid-Aufnahme erfolgte (kein Druckabfall auf 0,5 bar)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonsäureestern durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als basischen Katalysator eine Mischung von Natrium- und Kalium-Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Carbonate, Alkoholate und Carboxylate in einem Gewichtsverhältnis von Natriumverbindungen zu Kalium-Verbindungen von 20:1 bis 1:20 einsetzt.

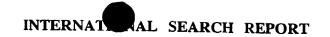
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Natrium- und Kalium-Verbindungen in einem Mischungsverhältnis von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:1 bis 1:5 einsetzt.
- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumalkoholate, vorzugsweise Natriummethylat, in Mischung mit Kaliumhydroxid, Kaliumalkoholaten und/oder Kaliumcarboxylaten einsetzt.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumhydroxid in Mischung mit Kaliumhydroxid, Kaliumalkoholaten und/oder Kaliumcarboxylaten, vorzugsweise Kaliumhydroxid, Kaliummethylat, Kaliumbutylat und/oder Kaliumacetat, einsetzt.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatormischung in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.% bezogen auf alkoxylierten Carbonsäureester einsetzt.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäureester Ester von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und Monoalkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder mit Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 32 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylester von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen einsetzt.

Ĺ

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylenoxide Ethylenoxid einsetzt.

- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäureester und Alkylenoxide in einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:40 einsetzt.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter autogenem Druck bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 180°C, vorzugsweise bei 160 bis 180°C durchführt.
- 10. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 9 erhaltenen alkoxylierten Carbonsäureester als Tensid zur Herstellung von Wasch-, Spül-und Reinigungsmitteln.

						
A. CLASSIF IPC 7	CO7C67/26 CO7C69/24 CO7C69/	52 C08G65/26				
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC				
	SEARCHED					
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classificate ${\tt C07C}$ ${\tt C08G}$	ion symbols)				
	on searched other than minimum documentation to the extent that					
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search terms used)				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.			
A	EP 0 335 295 A (HOECHST AG) 4 October 1989 (1989-10-04) cited in the application the whole document		1			
А	DE 196 11 508 C (HENKEL KGAA) 17 July 1997 (1997-07-17) cited in the application the whole document		1			
Fun	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.			
*T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to be of particular relevance. "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "B" document member of the same patent family "Bate of the actual completion of the international search "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family						
	22 October 1999	02/11/1999				
Name and	Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,					



Intern	Application No
PCT/EP	99/04836

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0335295	Α	04-10-1989	DE JP	3810793 A 2149541 A	12-10-1989 08-06-1990
DE 19611508	С	17-07-1997	WO EP	9735830 A 0889872 A	02-10-1997 13-01-1999

a. KLASSIF IPK 7	rizierung des anmeldungsgegenstandes C07C67/26 C07C69/24 C07C69/52	2 C08G65/26			
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass RCHIERTE GEBIETE	strikation und der IPK			
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	e)			
IPK 7	C07C C08G				
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete s	Suchbegriffe)		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
А	EP 0 335 295 A (HOECHST AG) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		1		
Α	DE 196 11 508 C (HENKEL KGAA) 17. Juli 1997 (1997-07-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		1		
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie			
"Besonder "A" Veröffe aber r "E" älteres Anme "L" Veröffe scheii ander soll oo ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : antlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen aldedatum veröffentlicht worden ist nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen be zieht antlichung, die vor dem intermationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Ann oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrund Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruckann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruckann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehrerei Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebrach diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	echerchenberichts		
2	22. Oktober 1999	02/11/1999			
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Goetz, G	•		





Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0335295	Α	04-10-1989	DE JP	3810793 A 2149541 A	12-10-1989 08-06-1990
DE 19611508	С	17-07-1997	WO EP	9735830 A 0889872 A	02-10-1997 13-01-1999

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3329 PCT	Reche	Mitteilung über die Übermittlung des internationalen erchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit fend, nachstehender Punkt 5						
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatur	n (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)						
PCT/EP 99/04836	(Tag/Monat/Jahr) 09/07/1999	18/07/1998						
	09/07/1999	18/07/1998						
Anmelder								
COGNIS DEUTSCHLAND GMBH								
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem In	de von der Internationalen Rech ternationalen Büro übermittelt.	erchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß						
Dieser internationale Recherchenbericht umfa X Darüber hinaus liegt ihm jet		Blätter. Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.						
Grundlage des Berichts								
 a. Hinsichtlich der Sprache ist die inte durchgeführt worden, in der sie eine 	ernationale Recherche auf der G gereicht wurde, sofern unter dies	irundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache sem Punkt nichts anderes angegeben ist.						
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))	ne ist auf der Grundlage einer be durchgeführt worden.	ei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen						
Recherche auf der Grundlage des	Sequenzprotokolls durchgeführt							
	eldung in Schriflicher Form entha	lesbarer Form eingereicht worden ist.						
I =	ch in schriftlicher Form eingereic							
	ch in computerlesbarer Form ein							
_		e Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der						
internationalen Anmeldung	im Anmeldezeitpunkt hinausgeh	nt, wurde vorgelegt.						
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	omputerlesbarer Form erfaßten	Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,						
2. Bestimmte Ansprüche ha	ben sich als nicht recherchier	rbar erwiesen (siehe Feld I).						
3. MangeInde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).								
A Library Mark and Description and a Fall	_ 40							
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfli Wird der vom Anmelder ein	gereichte Wortlaut genehmigt.							
ı =	Behörde wie folgt festgesetzt:							
warde der Worldaut von der	Definite we logi league							
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung	5. Hinsichtlich der Zusammenfassung							
wurde der Wortlaut nach R Anmelder kann der Behörd	wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt. wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.							
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfassung z	u veröffentlichen: Abb. Nr////						
wie vom Anmelder vorgesc	hlagen	keine der Abb.						
weil der Anmelder selbst ke	eine Abbildung vorgeschlagen h	at.						
weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.								

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04836

Feld III WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alkoxylierter Carbonsäureester durch Ümsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als basischen Katalysator eine Mischung von Natrium - und Kalium-Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Carbonate, Alkoholate und Carboxylate in einem Gewichtsverhältnis von Natriumverbindungen zu Kalium-Verbindungen von 20 : 1 bis 1 : 20 einsetzt.